

| | |
|----------------------------|---|
| Requested document: | JP2001310926 click here to view the pdf document |
|----------------------------|---|

Patent Number: JP2001310926
Publication date: 2001-11-06
Inventor(s): OKAMOTO HIDEJI; UENO HIROSHI
Applicant(s): SOKEN CHEM & ENG CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001310926
Application Number: JP20000128496 20000427
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/67; C08F4/76; C08F20/18
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an acrylic polymer having surely polymerizable unsaturated end groups and no well-known initiator end groups such as solvent residues, an azo compound or a peroxide and also containing neither an emulsifier nor a dispersing agent.

SOLUTION: The acrylic polymer having the polymerizable unsaturated group at the end of the molecule is obtained by reacting compounds (a)-(c). (a) an acrylic prepolymer whose number average molecular weight is 500-100,000 by GPC is made by blockpolymerizing a polymerizable monomer which makes a (meta)alkylacrylic ester the main components, in the presence of the inert gas atmosphere by applying the compound having a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as an initiator, (b) an isocyanate compound having two or more isocyanate group in the molecule and (c) a compound having a hydroxyl and the polymerizable unsaturated group in the molecule.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)[ISSUING COUNTRY] Japan Patent Office (JP)

(12)[GAZETTE CATEGORY] Laid-open Kokai Patent (A)

(11)[KOKAI NUMBER] Unexamined Japanese Patent 2001-310926(P2001-310926A)

(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION] November 6, Heisei 13 (2001. 11.6)

(54)[TITLE of the Invention] An acrylic polymer which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal

(51)[IPC Int. Cl. 7] C08G 18/67

C08F 4/76

20/18

// C08F299/00

[FI] C08G 18/67

C08F 4/76

20/18

299/00

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

[NUMBER OF CLAIMS] 4

[FORM of APPLICATION] Electronic

[NUMBER OF PAGES] 8

(21)[APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application 2000-128496(P2000-128496)

(22)[DATE OF FILING] April 27, Heisei 12
(2000. 4.27)

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]
[ID CODE] 000202350

[NAME OR APPELLATION] Soken chemical & Engineering Co., Ltd. K.K.

[ADDRESS or DOMICILE]
(72)[INVENTOR]
[NAME OR APPELLATION] Hideji Okamoto

[ADDRESS or DOMICILE]
(72)[INVENTOR]
[NAME OR APPELLATION] Hiroshi Ueno

[ADDRESS or DOMICILE]
[Theme code (reference)] 4J015
4J027
4J034

[F term (reference)] 4J015 EA00
4J027 AG22 AG27 BA04 BA08
4J034 CA02 DB01 GA15 GA33 HA06

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

[SUBJECT of the Invention] It is a polymerizable unsaturated group's being reliably transduced into the molecule terminal, and providing the acrylic polymer which does not have conventionally well-known initiator residues, such as a solvent compound residue, and an azo group, a peroxide group, in the molecule terminal excluding an emulsifier or a dispersing agent.

[PROBLEM to be solved] The acrylic polymer which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal makes the following compound (a) - (c) react, and is obtained.
(a) Coming to carry out block polymerization of the polymerizable monomer

which has the meth acrylic acid alkylester as a main component to inert-gas atmosphere using the compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator, it is the acrylic prepolymer which is the number average molecular weight 500-100,000 by GPC, (b) It is the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the molecule, (c) It is the compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in the molecule.

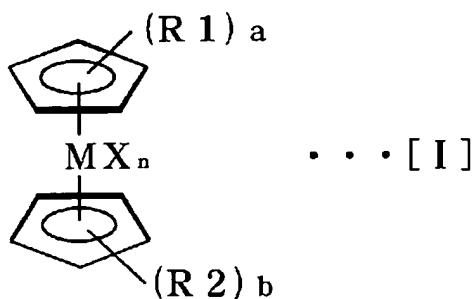
[CLAIMS]

[CLAIM 1] An acrylic polymer wherein in the acrylic polymer to which the component of following (a)-(c) is made to come to react, (a) coming to carry out block polymerization of the polymerizable monomer which has the (meth)acrylic acid alkylester as a main component to inert-gas atmosphere using the compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator, it is the acrylic prepolymer which is the number average molecular weight 500-100,000 by GPC, (b) it is the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the molecule, (c) it is a compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in the molecule, and having an acrylic polymer having a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal.

[CLAIM 2] The acrylic polymer of Claim 1 wherein the number-of-moles of the isocyanate group of said compound (b) are 100 - 120 mol to a total of 100 mol of the number-of-moles of the hydroxyl group of said compound (a), and the number-of-moles of the hydroxyl group of said compound (c).

[CLAIM 3] Said block polymerization is the metallic compound expressed with the following (I) type, comprising:

[FORMULA 1]

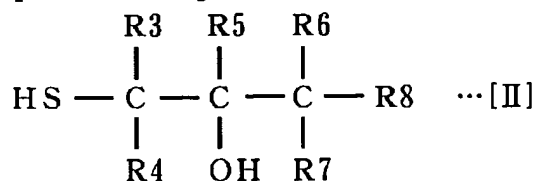


An acrylic polymer of Claim 1 or 2 wherein, in the above-mentioned (I) formula, m is a metal chosen from the group consisting of the periodic table 4A group, 4B group, 5A group, 5B group's metal, chrome, ruthenium, and palladium, r1 and R2, each independently, are at least 1 type of group, hydrogen atom or single bond chosen from the group comprising a certain aliphatic hydrocarbon having had a substituent, a certain alicyclic hydrocarbon group having had a substituent, a certain aromatic hydrocarbon group having had a substituent, and a certain silicon containing group having had a substituent, and furthermore, two five-membered rings in the compound by which R1 and R2 are jointly expressed with said Formula (I) may be connected, and two or more adjoining R1 or R2 may form the cyclic structure jointly, and a and b are the integers of 1-5 independently, respectively, and

X is also a certain hydrocarbon group or a halogen atom wherein at least one part of a hydrogen atom is replaced by the halogen atom, n is the integer of the valence -2 of 0 or Metal M, and it is used as a catalyst of a polymerization initiator.

[CLAIM 4] Said polymerization initiator is expressed with a following (II) type.

[FORMULA 2]



The acrylic polymer of any of Claim 1-3 wherein, in the above-mentioned (II)

type, R3-R7 are each a hydrogen atom or a C1-C12 alkyl group independently, and R8 is at least 1 group chosen from the group comprising a hydroxyl group, a C1-C12 alkoxy group, and a C1-C12 alkyl group.

[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]**[0001]**

[TECHNICAL FIELD of the Invention] This invention relates to the acrylic polymer which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal useful for coating material, adhesive, and casting material etc.

[0002]

[PRIOR ART] The oligomer or polymer which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal of the polymer obtained by polymerizing a monomer is called a macro monomer, and it is utilized widely for a coating material, an adhesive, casting material, etc.

Ionic polymerization and radical polymerization are known as a manufacturing method of this macro monomer.

However, when the composition of the principal chain of a macro monomer has an acrylic monomer as a main component, after preparing the prepolymer which has a functional group at the terminal by radical polymerization usually, the compound which has the functional group and reactivity is made to react, and it manufactures.

[0003] More specifically, it polymerizes using a mercaptoacetic acid as an acrylic monomer and azo group initiator or a peroxide group initiator, and a chain transfer agent, and the prepolymer which has a carboxyl group at the molecule terminal is prepared, it polymerizes using a mercaptoethanol as the method to which the carboxyl group and glycidylmethacrylate are made to react, an acrylic monomer and azo group initiator or a peroxide group initiator, and a chain transfer agent, and the prepolymer which has a hydroxyl group at the molecule terminal is prepared, and there is a method to which the hydroxyl group and 2-isocyanate ethylmethacrylate are made to react.

[0004] The method of preparing a prepolymer by making into a chain transfer agent the mercaptans which have these functional groups is usually performed

by solution polymerization, polymer molecular designs, such as a control of the polymerization reactions, such as a rate of polymerization and an exothermic control, and molecular weight, a molecular weight distribution, are performed by adjusting suitably the amount used or the kinds as the polymerization temperature, the radical polymerization start agent amount, and a radical chain transfer agent, such as an organic solvent and mercaptans.

It will have an unsaturated group at the time of residues, such as a compound used as a radical polymerization initiator or a compound used as a chain transfer agent, and a solvent compound at the time of carrying out a chain transfer, connecting the molecule terminal of the polymer obtained by this method, or carrying out a disproportionation termination.

In other words, a terminal group will not be able to control the polymer obtained sufficiently, but it will become the mixture of a polymer with various terminal groups.

[0005] For this reason, by the method of preparing these former prepolymers, the molecule into which the polymerizable unsaturated group is not introduced is obtained.

The molecule by which a polymerizable unsaturated group is not introduced as design will be obtained.

When such a macro monomer is used as raw materials, such as a coating material, an adhesive, and casting material, the physical property as design is not acquired in many cases.

[0006] Moreover, the water-based radical-polymerizing method of emulsification-polymerization and suspension polymerization is learned as a preparation method of a prepolymer.

However, in the case of emulsification-polymerization or suspension polymerization, the dissolution to the solvent for making the compound which has the precipitate for separating from the water which is a dispersion medium, filtration, washing, drying, and the functional group of a prepolymer and reactivity react etc. needs to be operated after polymerization of a prepolymer.

The process becomes complicated.

[0007] Furthermore, the aggregated-form polymerizing method is known as a

preparation method of a prepolymer.

Aggregated-form polymerizing method, since a solvent and a dispersion medium are not used and an impurity like the organic solvent which does not need to use the organic solvent, water, a dispersing agent, an emulsifier, etc., and participates in polymerization is not included, a reaction system not only becomes brief, but it becomes as follows.

In order for there to be no mixing of impurities, such as an emulsifier and a dispersing agent, into the polymer obtained and to obtain the target prepolymer further, elimination of a dispersion medium is also unnecessary.

[0008] However, in general, with an aggregated-form polymerizing method, the polymerization reaction rate is remarkably quick and actually it is very difficult to control this aggregated-form polymerizing method.

Moreover, the polymer generated by high temperature, without a rate of polymerization being uncontrollable changed into the state with the unstable terminal group of a molecule by disproportionation termination.

A low-molecular-weight object is formed, conversely, branch-izing and a gelling of a polymer tend to take place by hydrogen drawing out from the polymer which was being generated previously etc.

For this reason, molecular weight of a polymer, that molecular designs, such as a molecular weight distribution, become difficult, from the first, by generation of branch-izing of a polymer, the disproportionation-termination terminal, etc., design of clear molecular structure becomes difficult.

Furthermore, gelled material may generate rapidly and in large quantities.

In the worst case, it becomes impossible to restrict the temperature rise of a reaction material, and there is even danger of an explosion.

[0009] Among an acrylic monomer, since the methyl methacrylate has the property that a rate of polymerization is comparatively slow, a reaction control can be performed also according to a block polymerization, and, as for the controlling method, examination is made from old times, and in order to control molecular weight and a molecular weight distribution, the mercaptan is used as a chain transfer agent.

The polymerization start utilizes addition of an azo group polymerization initiator or a peroxide group polymerization initiator, or the heat start polymerization in high temperature.

For this reason, the compound derived from a polymerization initiator connects with the polymer terminal, or, in heat start polymerization, the polymer which the compound derived from the peroxide of a polymer monomer connected with the terminal comes to be contained at the polymer obtained by these reactions, and the strict control of the compound connected with the terminal cannot be performed.

[0010] Moreover, at the block-polymerization reaction using such a mercaptan, since the initiator remains in the reaction system even if the mercaptan consumption velocity under polymerization and the consumption velocity of an initiator do not constitute into a constant velocity but all mercaptans are consumed during polymerization, it is common for it to be difficult to control a reaction uniformly, and the monomer used for by block polymerization also has a limit.

[0011] The polymerization method, polymerization catalyst, and polymerization initiator for obtaining the polymer which controlled the terminal sufficiently from such a reason are needed.

[0012] Incidentally, a catalyst changes with monomers which use the polymerization reaction, for example, a metallocene compound like a titanocene as polymerization catalysts, such as ethylene, is used.

However, if it excludes using this metallocene compound with a sensitizer in photopolymerization, most things for which this metallocene compound is used as a polymerization catalyst of monomers other than a (alpha)-olefin are not known.

In the photopolymerization composition which contains in Unexamined-Japanese-Patent No. 9-5996 the sensitizer which can sensitize a titanocene compound and this titanocene compound as the compound which has at least 1 of the ethylenically unsaturated double bond which can carry out addition polymerization, and a photopolymerization start group, this composition, furthermore, invention of the photopolymerisable composition which is that which contains a heterocyclic thiol compound is indicated.

In the invention currently disclosed by this gazette, the titanocene compound is used as a photopolymerization catalyst.

There is no publication about using a titanocene compound as a catalyst of

block polymerization.

Moreover, the heterocyclic thiol compound indicated by this gazette is a visualization photosensitizer.

[0013] Generally, in a metallocene compound like a titanocene compound, a sulfur containing compound is a compound which reduces the catalysis of a metallocene compound.

It is a very exceptional method of application to use a sulfur containing compound as a compound which shows a specific effect as mentioned above like a visualization photosensitizer on the occasion of use of the metallocene compound as a catalyst.

That is, generally a sulfur containing compound is a compound which serves as a catalyst poison to the metallocene compound as a catalyst.

Therefore, it is made not desirable for the reaction system which considers a metallocene compound as a catalyst to add a sulfur compound.

[0014]

[PROBLEM to be solved by the Invention] The subject of this invention is there being no conventionally well-known initiator residues, such as a solvent compound residue, and an azo group, a peroxide group, in the molecule terminal, and providing the acrylic polymer whose molecule terminal's is a polymerizable unsaturated group reliably excluding an emulsifier or a dispersing agent.

[0015]

[MEANS to solve the Problem] The acrylic polymer which has the polymerizable unsaturated group of this invention at the molecule terminal, the acrylic prepolymer obtained by a block polymerization using the compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator, the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the molecule, and the compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in the molecule are used, and it is obtained by making them react.

However, it is when preparing an acrylic prepolymer, the compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator is used, without it has an initiator residue originating in a conventionally well-

known azo group initiator or a peroxide form initiator at the molecule terminal of the polymer obtained, since it is a block polymerization in nitrogen atmosphere, a polymer colors, the solvent compound residue in solution polymerization is not introduced into the molecule terminal excluding the emulsifier or dispersing agent in emulsification-polymerization and suspension polymerization.

[0016]

[EMBODIMENT of the Invention] It has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal by this invention below.

Embodiment of the acrylic polymer characterized by the above-mentioned is demonstrated.

This acrylic polymer by this invention, (a) Coming to carry out block polymerization of the polymerizable monomer which has the (meth)acrylic acid alkylester as a main component to inert-gas atmosphere using the compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator, the acrylic prepolymer which is the number average molecular weight 500-100,000 by GPC

(b) The isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the molecule

(c) The compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in the molecule

These are made to react and it is obtained.

[0017] The acrylic prepolymer of said (a) carries out block polymerization of the polymerizable monomer which has the (meth)acrylic acid alkylester as a main component using the compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator to inert-gas atmosphere, and is obtained.

[0018] The compound used for the initiator of this block polymerization has the thiol group and the hydroxyl group in the molecule.

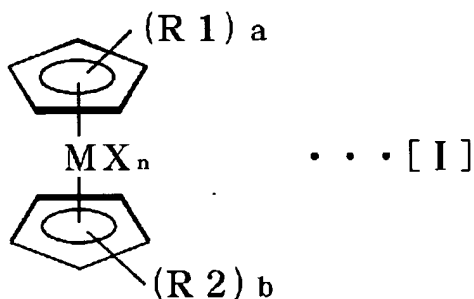
Specifically, mercapto methanol, 1-mercaptoethanol, 1-mercapto propanol, 1-mercapto- 2,3- propanediol, 1-mercapto- 2-butanol, 1-mercapto- 2,3-butanediol, 1-mercapto- 3,4- butanediol, the 1-mercapto- 3,4,4'-butane triol, a 2-mercapto- 3-butanol, 2-mercapto- 3,4- butanediol, the 2-mercapto- 3,4,4'-

butane triol, etc. can be mentioned.

[0019] Said compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule is 0.01 - 100 mol to 100 mol of acrylic monomers mentioned later, preferably, 0.1 - 50 mol adds.

[0020] Moreover, in order to gather the polymerization efficiency of initiator of a compound which is said polymerization initiator and which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule, it is desirable to add the organometallic compound expressed with following Formula (I) to a polymerization system. Said organometallic compound acts as a decomposition catalyst of a compound which is a polymerization initiator and which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule.

[FORMULA 3]



However, in said Formula (I), m is a metal chosen from the group which is made of metals from periodic table 4A group, 4B group, 5A group, 5B group, chrome, ruthenium, and palladium.

Specifically, m is titanium, zirconium, chrome, ruthenium, vanadium, palladium, tin, etc.

Moreover, in formula (I), r1 and R2, each independently, is at least 1 type of group chosen from a group consisting of

An aliphatic hydrocarbon having had a substituent, an alicyclic hydrocarbon having had a substituent, an aromatic hydrocarbon group having had a substituent, and a silicon containing group having had a substituent.

It is in a gap of a hydrogen atom or a single bond.

Further, R1 and R2 may connect this two five-membered ring jointly, moreover, two or more adjoining R1 or R2 may form the cyclic structure jointly.

Moreover, in formula(I), and b is the integer of 1-4 independently, respectively.

As for X, also a certain hydrocarbon group that at least one part of halogen atoms, such as chlorine, a bromine, and an iodine, or a hydrogen atom is replaced by the halogen atom.

N is 0 or the integer of the valence -2 of Metal M.

As an example of such an organometallic compound, dicyclopentadiene-Ti-dichloride, dicyclopentadiene-Ti-bis phenyl, dicyclopentadiene-Ti-bis- 2, 3,4,5,6-Pentafluorophenyl-1- yl, dicyclopentadiene-Ti-bis- 2,3,5,6-Tetrafluoro phenyl -1- yl, dicyclopentadiene-Ti-bis- 2,5,6-Trifluoro phenyl -1- yl, dicyclopentadiene-Ti-bis- 2,6- Difluoro phenyl -1- yl, dicyclopentadiene-Ti-bis- 2,4- Difluoro phenyl -1- yl, dimethyl cyclopentadienyl-Ti-bis- 2, 3,4,5,6-pentafluoro phenyl -1- yl, dimethyl cyclopentadienyl-Ti-bis- 2,3,5,6-tetrafluoro phenyl -1- yl, a titanocene compound like a dimethyl cyclopentadienyl-Ti-bis- 2,6- difluoro phenyl -1- yl and a dimethyl cyclopentadienyl-Ti-bis- 2,6- difluoro -3-(pyl-1- yl)-phenyl -1- yl;

A zirconocene compound like a dicyclopentadienyl-Zr-dichloride and a dimethyl cyclopentadienyl-Zr-dichloride;

A ruthenocene compound, a black ore compound, etc. can be mentioned.

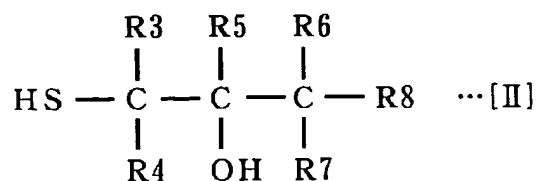
These organometallic compounds can be used separately or in combination.

[0021] This organometallic compound is usually 1.0 - 0.00001 mol to said compound 100 mole which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule, preferably it is used by the 0.1 - 0.0001-mol amount.

A manufacturing cost becomes higher and is not preferable, if it is less than 0.00001 mol, and the effect as a catalyst with respect to a compound which has the thiol group and hydroxyl group which are an initiator is low and exceeds 1.0 mol.

[0022] Furthermore, the independent polymerization initiator ability of the compound expressed with following Formula (II) whose hydroxyl group is a secondary hydroxyl group in said compound which has the thiol group and the hydroxyl group in the molecule is highly preferable.

[FORMULA 4]



However, in said Formula (II), r3-R7 are each independently a hydrogen atom or a C1-C12 alkyl group, r8 is at least 1 group chosen from the group which consists of a hydroxyl group, a C1-C12 alkoxy group, and a C1-C12 alkyl group.

[0023] The acrylic monomer used in order to prepare the acrylic prepolymer of said (a) is having the (meth)acrylic acid alkylester as a main component.

(Meta)

As an example of an alkyl acrylate ester, a methyl (meth)acrylate, an ethyl (meth)acrylate, the (meth)acrylic acid propyl, a butyl (meth)acrylate, the (meth)acrylic acid pentyl, the (meth)acrylic acid hexyl, the (meth)acrylic acid -2-ethylhexyl, the (meth)acrylic acid octyl, the (meth)acrylic acid nonyl, the (meth)acrylic acid decyl, the (meth)acrylic acid dodecyl, etc. are mentioned.

[0024] The acrylic monomer used by this invention may combine a 2 type or more types of monomer, although the monomer of the 1 type of the (meth)acrylic acid alkylester is also good.

Furthermore, the monomer which may combine monomers other than the (meth)acrylic acid alkylester, for example, is shown below can be mentioned.

(Meta)

Salts, such as acrylic acid and the (meth)acrylic acid alkali metal salt;

The (meth)acrylic acid phenyl, (meth)acrylic acid aryl ester like the (meth)acrylic acid benzyl;

The (meth)acrylic acid methoxy ethyl, the (meth)acrylic acid ethoxyethyl, the (meth)acrylic acid propoxy ethyl, the (meth)acrylic acid butoxy ethyl, a (meth)acrylic acid alkoxy alkyl like the (meth)acrylic acid ethoxy propyl;

The di(meth)acrylic-acid ester of an ethylene glycol, the di(meth)acrylic-acid ester of diethylene glycol, the di(meth)acrylic-acid ester of a triethyleneglycol, the di(meth)acrylic-acid ester of polyethyleneglycol, the di(meth)acrylic-acid SL of a propylene glycol, the di(meth)acrylic-acid SL of a dipropylene glycol, di(meth)acrylic-acid ester of alkylene glycol like the di(meth)acrylic-acid ester

(poly) of a tri propylene glycol;

(meth)acrylonitrile;

Vinyl acetate;

Vinyl chloride;

Vinylidene chloride;

A halogenated vinyl compound like the (meth)acrylic acid -2- chloroethyl;

(meth)acrylic ester of alicyclic alcohol like the (meth)acrylic acid cyclohexyl;

An oxazoline group containing polymerizable compound like 2-vinyl -2- oxazoline, 2-vinyl -5- methyl -2- oxazoline, and 2-isopropenyl -2- oxazoline;

An aziridine group containing polymerizable compound like (meth)acryloyl aziridine and the (meth)acrylic acid -2- aziridinyl ethyl;

An epoxy-group containing vinyl monomer like an arylglycidyl ether, the (meth)acrylic acid glycidyl ether, and the (meth)acrylic acid -2- ethyl glycidyl ether;

A hydroxyl-group containing vinyl compound like a monoester with the (meth)acrylic acid -2- hydroxyethyl, the (meth)acrylic acid -3- hydroxy propyl, (meth)acrylic acid -2- hydroxy propyl, (meth)acrylic acid -4- hydroxy butyl, (meth)acrylic acid polypropylene glycol, or polyethyleneglycol, and an addition product with lactone and the (meth)acrylic acid -2- hydroxyethyl;

Fluorine-containing vinyl monomers, such as a fluorine displacement (meth)acrylic acid alkylester;

Itaconic acids, crotonic acids, maleic acid and unsaturated carboxylic acids like a fumaric acid except (meth)acrylic acid, these salts, these (part) ester compounds, and acid anhydride;

2-chloro ethyl vinyl ether, reactive halogen containing vinyl monomer like monochloro vinyl acetate;

Amide-group containing vinyl monomer like (meth)acrylamide, N-methylol (meth)acrylamide, N-methoxy ethyl (meth)acrylamide, and N-butoxy methyl (meth)acrylamide;

Vinyl trimethoxysilane, (gamma)- methacryloxy propyl trimethoxysilane, allyl trimethoxysilane, trimethoxy silylpropyl allylamine, organic silicon group containing vinyl-compound monomer like 2-methoxy ethoxy trimethoxysilane;

And a diene compound like ethylidenenorbornene, piperidine, isoprene, pentadiene, vinyl cyclohexene, chloroprene, butadiene, methyl butadiene, cyclobutadiene, and methyl butadiene.

These are mentioned.

[0025] Furthermore, it is good also as a polymer of the multi-branch structure combining monomers which have two or more polymerizable unsaturated groups in the molecule, such as a multivalent (meth)acrylic ester like a trimethylol-propane tri (meth)acrylic ester, divinylbenzene, an ethylene glycoldi(meth)acrylate, a neopentyl glycoldi(meth)acrylate, a dimethylol tricyclo decan di (meth)acrylate, and 2,2-bis (4-(meta) (acryloxy ethoxy) phenyl) propane.

[0026] The acrylic prepolymer of said (a) uses for inert-gas atmosphere said compound which has a thiol group and a hydroxyl group in the molecule as a polymerization initiator, carries out block polymerization of the polymerizable monomer which has said (meth)acrylic acid alkylester as a main component, and is obtained.

However, it is necessary to be the number average molecular weight 500-100,000 by GPC.

It is preferable that it is 500-10,000.

When the content of the acryl skeleton contained in one molecule as a number average molecular weight is less than 500 is low, and character peculiar to a (meth)acryl skeleton does not express but it is made to react with said compound (b), a precipitate phenomenon is caused for crystalline increase.

Moreover, after making it react with said compound (b), when making it react with said compound (c), it is easy to cause decline in a reaction rate for the precipitate phenomenon.

Furthermore, when a number average molecular weight exceeds 100,000, when it is a reaction with said compound (b) and said compound (c), by increase of viscosity and decrease of fluid, etc.

While operativity deteriorates, it is easy to cause decrease in a reaction rate.

[0027] The isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the intramolecular of said (b) used by this invention

Specifically tolylene diisocyanate (TDI), tolylene diisocyanate, lysine triisocyanate, chloro phenylene diisocyanate, diisocyanate diphenylmethane, hexamethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, isocyanate monomers, such as an isophorone diisocyanate and a diphenylmethane diisocyanate which was hydrogenated, and the isocyanate compound and the

isocyanurate formation thing which added these isocyanates monomer with the trimethylol propane etc., a buret type compound, urethane-prepolymer type isocyanates which carried out the addition reaction, such as still well-known polyether polyol and polyester polyol, acryl polyol, polybutadiene polyol, and polyisoprene polyol, can be mentioned. It is preferable to use the compound which has two to three isocyanate groups as an isocyanate compound used particularly for this invention.

[0028] As a polymerizable unsaturated group of a compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in said (c) intramolecular used by this invention, they are a (meth)acryloyl group, a vinyl group, an aryl group, etc.

As a concrete compound, 2-hydroxyethyl (meth)acrylate, 3-hydroxy-propyl (meth)acrylate, 4-hydroxy butyl (meth)acrylate, vinyl alcohol, allyl alcohol, etc. are mentioned.

[0029] For the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the (b) intramolecular used by this invention, an isocyanate group is usually 100 - 120 mol to the hydroxyl group which exists in the acrylic prepolymer in the acrylic prepolymer of said (a), and 100 mol of hydroxyl groups of the compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in said (c) intramolecular, it is used by amount which preferably becomes 105 - 115 mol.

[0030] The reaction of the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in the acrylic prepolymer of said (a) and said (b) intramolecular, and the compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in said (c) intramolecular makes the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups react to the acrylic prepolymer and said (b) intramolecular of said (a).

After preparing the prepolymer which has an isocyanate group at the molecule terminal, the compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in said (c) intramolecular may be made to react to the prepolymer, and the isocyanate compound which has two or more isocyanate groups in said (b) intramolecular, and the compound which has a hydroxyl group and a polymerizable unsaturated group in said (c) intramolecular are made to react.

After preparing the compound which has an isocyanate group and a polymerizable unsaturated compound, it may make the acrylic prepolymer of said (a) react.

[0031] The acrylic polymer which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal of this invention is a liquid with this viscous polymer.

From having a polymerizable unsaturated group, for example, the coated coating resin and a sheet formed product on the surface of an inorganic material such as an adhesive, an adhesive, a vehicle for coating materials, a resin for primers, a binder for ink, a cement and mortar, a metal, glass, etc., (Example; air-permeable-sheet, protection sheet, water-barrier sheet, damping sheet, transfer-sheet, modulated-light sheet, antistatic sheet, electroconductive sheet, and curing sheet, sound-insulation sheet, shading sheet, decorative-sheet, marking sheet, and flame retardant sheet), film formed product

(Example; Marking film, protective-film, ink fixing film, and laminate-film)

Foam (hard foam, soft foam, semi-hard foam, flame retardant foam, etc. are included).

As a binder and a reactive diluent for a reaction plasticizer, a plasticizer, a diluent, a solubilizer, and UV curable resins, the resin binder for radical hardening sirup type traffic paints and a diluent, and an intermediary raw material, raw materials for resins, such as a raw material for denaturants for rubber, such as the grafting agent at the time of the vinyl-based resin synthesis, a block agent, and NBR, IIR, SBR, and a crosslinker, and modifiers, and various block polymers as a macromer, or the raw material for modification, an additive.

Furthermore, it can be utilized for a fiber modifier, a fiber surface treating agent, a paper process agent, a paper modifier, a surfactant, a dispersion stabilizer, a dispersion medium, a solvent, a viscosity regulator, an absorbent, a hair-treatment agent, an additive for toners, an electrical charging controlling agent, an antistatic agent, a low contraction agent, an anti-fog agent, a stain proofing agent, a hydrophilic providing agent, a lipophilic providing agent, a pharmaceutical carrier, a carrier for agrochemicals, a compounding agent for cosmetics, a lubricating agent, an additive for polymer alloys, the gel-coating agent, the resin for FRP, additive for FRP resins, resin for artificial marbles, resin additive for artificial marbles, resin for the implantation molded products, and raw material for a UV*EV cured resin, a tackifier, various binders

(For example; the binder for magnetic recording media, the binder for casting,

the binder for baked objects, binder for glass fiber sizing materials)

Urethane modifier for RIM, resin for glass laminates, a vibration damper, an insulator material, the resin for separation membranes, a sound insulating material, a sound absorbing material, an artificial leather, artificial skin, a synthetic leather, various industrial components, daily necessities, the molded product for toiletries, a binder for resist materials, an additive for resist materials, a diluent for resist materials, a resist agent, an additive for photoresist materials, a diluent, a binder, others, a release regulator etc.

[0032]

[EXAMPLES] Below, an Example further demonstrates this invention in detail. However, this invention is not limited by these Examples.

[0033] Manufacture of an acrylic prepolymer

[MANUFACTURE 1] The contents of a flask were heated at 80 degrees C, having prepared 90 weight-parts of butylacrylates, 10 weight-parts of 2-hydroxymethyl methacrylate, and 0.1 weight-parts of ruthenocene dichlorides in the flask equipped with the stirring apparatus, the nitrogen introducing pipe, the thermometer, and the reflux cooling pipe, and transducing nitrogen gas into it in a flask.

[0034] Subsequently, 10 weight-parts of 2-mercaptoethanols which fully carried out nitrogen gas displacement were added in the flask while stirring.

Heating and cooling were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in a flask could be maintained at 80 degrees C.

Furthermore, it reacted for 4 hours, further performing heating and cooling so that the temperature of the contents in a flask can maintain at 90 degrees C, after carrying out additional addition of the 10 weight-parts of the 2-mercaptoethanols which fully carried out nitrogen gas displacement into the flask under churning.

[0035] One part of a reaction material is collected after the above-mentioned reaction, a benzoquinone solution (95-% THF solution) is added, the polymerization degree was 78 % when the monomer residual rate was

measured using the gas chromatography.

[0036] After adding 0.1 weight-parts of benzoyl peroxides to the reaction material continued and obtained as a radical polymerization initiator and making it polymerize a unreacted monomer, a reaction material is moved to an evaporator, and the residual monomer and the residual initiator were removed heating gradually to 80 degrees C to under reduced pressure.

[0037] In this way, 150-degree-C heating residue of obtained acrylic prepolymer (A) was 96.3 %.

Moreover, the molecular weight measured by the gel permeation chromatography (GPC) about obtained acrylic prepolymer (A) is $M_w=950$, $M_n=650$, and distributed index =1.5.

The viscosity in 23 degrees C was 0.85 (Pa*s).

[0038]

[MANUFACTURE 2] Nitrogen gas replaced the air of a flask, having prepared 100 weight-parts of butylacrylates in the flask equipped with the stirring apparatus, the nitrogen gas introducing pipe, the thermometer, and the reflux cooling pipe, and transducing nitrogen gas into it in a flask.

Furthermore, the contents of a flask were heated at 60 degrees C, transducing nitrogen gas.

[0039] Subsequently, 6 weight-parts of 1-mercapto- 2,3- propanediol which fully carried out nitrogen gas displacement were added in the flask under churning as a polymerization initiator.

Heating and cooling were performed for 4 hours so that the temperature of the contents in a flask could maintain at 60 degrees C.

[0040] One part of a reaction material is collected after the above-mentioned reaction, a benzoquinone solution (95-% THF solution) is added, the polymerization degree was 75 % when the monomer residual rate was measured using the gas chromatography.

Next, the obtained reaction material is moved to an evaporator, the residual monomer and the residual initiator were removed heating gradually to 80 degrees C to under reduced pressure.

[0041] In this way, 150-degree-C heating residue of obtained acrylic prepolymer (B) was 99.6 %.

Moreover, the molecular weight measured by gel permeation chromatography (GPC) about obtained acrylic prepolymer (B) is $M_w=3400$, $M_n=1700$, and distributed index =2.0.

The viscosity in 23 degrees C was 2.6 (Pa*s).

[0042]

[Comparison manufacture example 1] The contents of a flask were heated at 80 degrees C, having prepared 90 weight-parts of butylacrylates, and 10 weight-parts of 2-hydroxymethyl methacrylate in the flask equipped with the stirring apparatus, the nitrogen gas introducing pipe, the thermometer, and the reflux cooling pipe, and transducing nitrogen gas into it in a flask.

[0043] Subsequently, 18 weight-parts of 2-mercaptoethanols are added while stirring, it continued, and it added gradually as a radical polymerization initiator, having applied 2 weight-parts of 2-mercaptoethanols and 0.1 weight-parts of azobisisobutyronitrile in the flask for 1 hour.

After adding this, it reacted for 7 hours, performing cooling and a heating so that the temperature of the contents in a flask can maintain at 80 degrees C.

[0044] After performing the above-mentioned reaction for a total of 8 hours, one part of a reaction material is collected, a benzoquinone solution (95-% THF solution) is added, and the polymerization degree was 87 % when the monomer residual rate was measured using the gas chromatography.

Next, the obtained reaction material is moved to an evaporator, the residual monomer and the residual initiator were removed heating gradually to 80 degrees C to under reduced pressure.

[0045] In this way, 150-degree-C heating residue of the obtained acrylic prepolymer (C-1) was 96.3 %.

Moreover, the molecular weight measured by GPC about the acrylic prepolymer (C-1) is $M_w=930$, $M_n=610$, and distributed index =1.5.

The viscosity in 23 degrees C was 0.80 (Pa*s).

[0046]**[EXAMPLE 1]**

In the flask equipped with the reflux cooling pipe which equipped a stirring apparatus, a dry-nitrogen gas introducing pipe, a thermometer, a dropping funnel, and a molecular sieve, 49 weight-parts of hexamethylene diisocyanates and 50 weight-parts of toluene were prepared as an isocyanate compound, and while dry-nitrogen gas replaced the air in a flask, it heated to 60.

After that, to maintain within the limits of temperature of 60 - 70 degrees C in a flask, while performing heating and cooling, the mixture was added dropwise in the flask over 2 hours with 0.1 weight-parts of dibutyl tin dilaurates and 100 weight-parts of acrylic prepolymer (A) obtained by the manufacture example 1.

The reaction was further performed for 2 hours, performing cooling and a heating after completion of dripping, so that the temperature in a flask can be maintained at 70 degrees C.

[0047] After that, what dissolved 0.001 weight-parts of mono-ethyl hydroquinone in 42 weight-parts of 2-hydroxyethyl acrylates was added dropwise at the flask over 1 hour.

After completion of dripping, the reaction was performed at 70 degrees C as it was for 2 hours.

After that, it cools to room temperature, and the reaction material in a flask was moved to the evaporator.

By the evaporator, toluene, a unreacted isocyanate compound, and a unreacted monomer are removed, heating gradually to 80 degrees C to under reduced pressure, and the acrylic polymer (1) which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal was obtained.

[0048] Of the acrylic polymer (1) which has obtained polymerizable unsaturated group at the molecule terminal, the heating residue at 150 degrees C is 99.8 %.

The viscosity in 23 degrees C was 48 (Pa*s).

In this way, when the obtained acrylic polymer (1) is investigated by FT-IR (Fourier-transformation infrared absorption spectrum), absorption resulting from a hydroxyl group is lost completely, the acryloyl group originating in 2-hydroxyethyl acrylate was observed.

[0049]

[EXAMPLE 2] Acrylic prepolymer (B) obtained manufacture-example 2 instead of acrylic prepolymer (A) is used, and it is made to be the same as that of Example 1 except having made 49 weight-parts of hexamethylene diisocyanates into 18.5 weight-parts, the acrylic polymer (2) which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal was obtained.

[0050] Of the acrylic polymer which has the obtained polymerizable unsaturated group at the molecule terminal (2), the heating residue at 150 degrees C is 99.7 %.

The viscosity in 23 degrees C was 84 (Pa*s).

In this way, when the obtained acrylic polymer (2) is investigated by FT-IR (Fourier-transformation infrared absorption spectrum), absorption resulting from a hydroxyl group is lost completely, the acryloyl group originating in 2-hydroxyethyl acrylate was observed.

[0051]

[COMPARATIVE EXAMPLE 1] It is made to be the same as that of Example 1 except having used the acrylic prepolymer (C-1) obtained comparison manufacture-example 1 instead of acrylic prepolymer (A), the acrylic polymer (3) which has a polymerizable unsaturated group at the molecule terminal was obtained.

[0052] The acrylic polymer (3) which has the obtained polymerizable unsaturated group molecule terminal, the heating residue at 150 degrees C is 99.4 %.

The viscosity at 23 degrees C was 45 (Pa*s).

In this way, when the obtained acrylic polymer (3) is investigated by FT-IR (Fourier-transformation infrared absorption spectrum), absorption resulting from a hydroxyl group is lost completely, the acryloyl group originating in 2-hydroxyethyl acrylate was also observed.

[0053]

[REFERENCE 1] It is acrylic-type polymer (1) 100 weight-part to a beaker with a capacity of 200 ml, and as an initiator, 0.1 weight-parts of 1,1,3,3-tetramethyl butylperoxy -2- ethyl hexanoates (brand name: Perocta O, Nippon Oil & Fats

Co., Ltd. make) are mixed, it fully stir-mixed by the mixer until the contents in a beaker became uniform.

A burr coder is used for a polyethylene film (film thickness of 50 micrometer), and the obtained blend material is applied to 50 micrometer of paint cloth thicknesses, and the polyethylene film (film thickness of 50 micrometer) was put on it.

This is left for 60 minutes in 120-degree C drying machine.

The film compound (1) was obtained.

It was 82 %, when Soxhlet extraction which used the acetone solvent was performed and gel-fraction (%) was investigated about the obtained film compound (1).

[0054]

[REFERENCE 2] In Reference Example 1, it is made similar except having used the acrylic polymer (2), and film compound (2) was obtained.

It was 91 % when the gel fraction of the obtained film compound (2) was investigated.

[0055]

[Comparison Reference Example 1] In Reference Example 1, it is made similar except having used the acrylic polymer (3), and the film compound (3) was obtained.

It is 56 % when the gel fraction of the obtained film compound (3) is investigated.

It became a film compound (1) and the low value was shown.

This is meaning that there are polymerizable unsaturated groups contained in one molecule as for more acrylic polymers (1) compared with an acrylic polymer (3).

[0056]

[ADVANTAGE of the Invention] The acrylic polymer which has the polymerizable unsaturated group of this invention at the molecule terminal does not have conventionally well-known initiator residues, such as a solvent compound residue, and an azo group, a peroxide group, in the molecule terminal excluding an emulsifier or a dispersing agent, and the polymerizable unsaturated group is reliably transduced into the molecule terminal.

[0057] Moreover, the acrylic polymer which has the polymerizable unsaturated group of this invention at the molecule terminal is a thing which is acquired as a solventless and viscous liquid and which carry out prepolymer use, when introducing a polymerizable unsaturated group into the prepolymer, in order that there may be no need of not necessarily carrying out solvent elimination, the molecule terminal serves as a fully controlled polymer.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-310926
(P2001-310926A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームト* (参考) |
|---------------------------|------|---------------|------------|
| C 0 8 G 18/67 | | C 0 8 G 18/67 | 4 J 0 1 5 |
| C 0 8 F 4/76 | | C 0 8 F 4/76 | 4 J 0 2 7 |
| 20/18 | | 20/18 | 4 J 0 3 4 |
| // C 0 8 F 299/00 | | 299/00 | |

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

| | | | |
|-----------|-----------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2000-128496(P2000-128496) | (71) 出願人 | 000202350 綜研化学株式会社 東京都豊島区高田 3 丁目29番 5 号 |
| (22) 出願日 | 平成12年 4 月27日 (2000. 4. 27) | (72) 発明者 | 岡本 秀二 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会 社研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 上野 浩 埼玉県狭山市上広瀬130 綜研化学株式会 社研究所内 |
| | | Fターム(参考) | 4J015 EA00 4J027 AG22 AG27 BA04 BA08 4J034 CA02 DB01 GA15 GA33 HA06 |

(54) 【発明の名称】 分子末端に重合性不飽和基を有するアクリル系重合体

(57) 【要約】

【課題】 分子末端に確実に重合性不飽和基が導入され、乳化剤又は分散剤などを含まず、分子末端に溶剤化合物残基やアゾ系及び過酸化化物系などの従来公知の開始剤残基が無いアクリル系重合体を提供することである。

【解決手段】 分子末端に重合性不飽和基を有するアクリル系重合体は、下記化合物 (a) ~ (c) を反応させて得られる。

(a) 不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を塊状重合させてなり、GPCによる数平均分子量が500以上100,000以下であるアクリル系プレポリマーで、(b) 分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物で、(c) 分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記(a)～(c)の成分を反応させてなるアクリル系重合体において、

(a) 不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を塊状重合させてなり、GPCによる数平均分子量が500以上100,000以下であるアクリル系プレポリマーで、

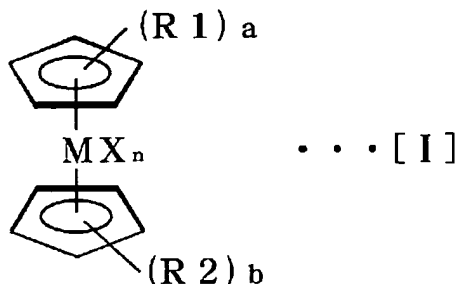
(b) 分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物で、

(c) 分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物である、ことにより分子末端に重合性不飽和基を有することを特徴とするアクリル系重合体。

【請求項2】前記化合物(b)のイソシアネート基のモル数が、前記化合物(a)の水酸基のモル数及び前記化合物(c)の水酸基のモル数の合計100モルに対して、100～120モルであることを特徴とする請求項1に記載のアクリル系重合体。

【請求項3】前記塊状重合が、下記[I]式で表される金属化合物であって、

【化1】

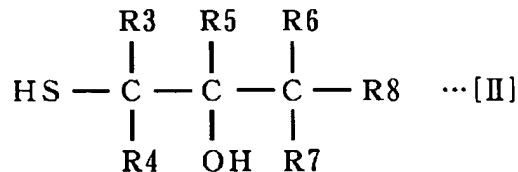


上記[I]式において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属、5B族の金属、クロム、ルテニウム及びパラジウムよりなる群から選ばれる金属であり、R1およびR2は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環式炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基および置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、若しくは、水素原子または単結合のいずれかであり、さらに、R1およびR2が共同して上記式[I]で表される化合物中の2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR1またはR2は、共同して環状構造を形成していてもよく、aおよびbは、それぞれ独立に、1～5の整数であり、Xは水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることもある炭化水素基またはハロゲン原子であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である、を重合開始剤の触媒として用いることを特徴とする請求項1又は2に記載のアクリル系重合体。

【請求項4】前記重合開始剤が、下記[II]式で表さ

れ、

【化2】



上記[II]式において、R3～R7は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、R8は、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基及び炭素数1～12のアルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基である、ことを特徴とする請求項1～3の何れかに記載のアクリル系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、塗料、接着剤及び成型材料などに有用な分子末端に重合性不飽和基を有するアクリル系重合体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】単量体を重合して得られる重合体の分子末端に重合性不飽和基を有するオリゴマー又はポリマーは、マクロモノマーと呼ばれ、塗料、接着剤、成型材料等に幅広く利用されている。このマクロモノマーの製造法として、イオン重合やラジカル重合が知られているが、マクロモノマーの主鎖の構成が、アクリル系単量体を主成分とする場合、通常、ラジカル重合により末端に官能基を有するプレポリマーを調製した後、その官能基と反応性を有する化合物を反応させて製造される。

【0003】より具体的には、アクリル系単量体、アゾ系開始剤又は過酸化水素系開始剤、連鎖移動剤としてメルカプト酢酸を用いて重合を行い、分子末端にカルボキシル基を有するプレポリマーを調製し、そのカルボキシル基とグリシジルメタクリレートとを反応させる方法や、アクリル系単量体、アゾ系開始剤又は過酸化水素系開始剤、連鎖移動剤としてメルカプトエタノールを用いて重合を行い、分子末端に水酸基を有するプレポリマーを調製し、その水酸基と2-イソシアネートエチルメタクリレートとを反応させる方法等がある。

【0004】これらの官能基を有するメルカプタン類を連鎖移動剤としてプレポリマーを調製する方法は、通常、溶液重合で行われており、重合温度、ラジカル重合開始剤量、ラジカル連鎖移動剤としての有機溶剤やメルカプタン類などの使用量あるいは種類を適宜調整することにより、重合速度、発熱制御等の重合反応の制御、及び、分子量や分子量分布等のポリマー分子設計を行っている。この方法で得られる重合体の分子末端は、ラジカル重合開始剤として用いた化合物、若しくは、連鎖移動剤として用いた化合物、連鎖移動した際の溶剤化合物などの残基が結合しているか、または、不均化停止した際

の不飽和基を有することとなる。つまり、得られる重合体は、末端基までは十分に制御できておらず、種々の末端基を有する重合体の混合物となってしまう。

【0005】このため、これら従来のプレポリマーを調製する方法では、重合性不飽和基が導入されていない分子が得られたり、重合性不飽和基が設計通りに導入されない分子が得られてしまう。この様なマクロモノマーを、塗料、接着剤及び成型材料などの原料として用いた場合、設計通りの物性が得られないことが多い。

【0006】また、プレポリマーの調製法として、乳化重合及び懸濁重合の水系ラジカル重合法が知られているが、乳化重合又は懸濁重合の場合、プレポリマーの重合後、分散媒である水から分離するための沈殿、濾過、洗浄、乾燥、プレポリマーの官能基と反応性を有する化合物を反応させるための溶剤への溶解などの操作が必要であり、工程が煩雑となる。

【0007】さらに、プレポリマーの調製法として、塊状重合法が知られている。塊状重合法は、溶媒及び分散媒を使用しないことから有機溶剤、水、分散剤、乳化剤などを用いる必要がなく、重合に関与する有機溶剤のような不純物を含まないため、反応系が簡潔となるばかりでなく、得られる重合体中に乳化剤や分散剤などの不純物の混入がなく、さらには目的のプレポリマーを得るために、分散媒の除去も不要である。

【0008】しかしながら、一般に、塊状重合法では、重合反応速度が著しく速く、事実上この塊状重合法を制御することはきわめて困難である。また、重合速度が制御できずに高温で生成した重合体は、不均化停止により分子の末端基が不安定な状態となったり、低分子量体化したり、逆に先に生成していた重合体からの水素引き抜きなどにより、重合体の分岐化やゲル化が起こりやすい。このため重合体の分子量、分子量分布などの分子設計が困難になることはもとより、重合体の分岐化や不均化停止末端などの生成などにより、明確な分子構造の設計が困難となる。さらに、ゲル化物が急激にかつ大量に生成することがあり、最悪の場合、反応物の温度上昇を抑止できなくなり爆発の危険すらある。

【0009】アクリル系単量体の中でも、メタクリル酸メチルは、比較的重合速度が遅いという特性を有していることから、塊状重合によっても反応制御が可能であり、古くからその制御法は検討がなされており、分子量、分子量分布を制御するために、連鎖移動剤としてメルカプタンが使用されている。重合開始は、アゾ系重合開始剤又は過酸化物系重合開始剤の添加、もしくは、高温での熱開始重合を利用している。このため、これらの反応で得られる重合体には、重合開始剤由来の化合物が重合体末端に結合しているか、または、熱開始重合の場合には重合体単量体の過酸化物由来の化合物が末端に結合した重合体が含まれるようになり、末端に結合している化合物の厳密な制御ができていない。

【0010】また、こうしたメルカプタンを用いた塊状重合反応では、重合中におけるメルカプタン消費速度と、開始剤の消費速度が等速に成らず、重合中にメルカプタンが消費され尽くしても開始剤が反応系に残存している為に、均一に反応を制御することが困難であることが多く、また、塊状重合に供されるモノマーにも制限がある。

【0011】このような理由から、十分に末端を制御した重合体を得るための重合方法や重合触媒や重合開始剤が、必要とされている。

【0012】ところで、重合反応は使用するモノマーによって触媒が異なり、例えばエチレン等の重合触媒としてチタノセンのようなメタロセン化合物が用いられているが、このメタロセン化合物は、光重合において増感剤と共に使用することを除けば、このメタロセン化合物は α -オレフィン以外のモノマーの重合触媒として使用することはほとんど知られていない。特開平9-5996号公報には、付加重合可能なエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する化合物並びに光重合開始系としてチタノセン化合物および該チタノセン化合物を増感し得る増感剤とを含む光重合組成物において、該組成物がさらに、複素環式チオール化合物を含有するものである光重合性組成物の発明が開示されている。この公報に開示されている発明では、チタノセン化合物は光重合触媒として使用されているのであり、チタノセン化合物を塊状重合の触媒として使用することに関する記載はない。また、この公報に記載されている複素環式チオール化合物は、可視光増感剤である。

【0013】一般に、チタノセン化合物のようなメタロセン化合物において、硫黄含有化合物は、メタロセン化合物の触媒作用を低減させる化合物であり、上記のように可視光増感剤のような特定の作用効果を示す化合物として硫黄含有化合物を使用することは触媒としてのメタロセン化合物の使用に際しては極めて例外的な使用方法である。即ち、一般には硫黄含有化合物は、触媒としてのメタロセン化合物に対しては触媒毒となる化合物であり、従って、硫黄化合物を、メタロセン化合物を触媒とする反応系に添加されることは好ましくないとされている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、乳化剤又は分散剤などを含まず、分子末端に溶剤化合物残基やアゾ系及び過酸化物系などの従来公知の開始剤残基が無く、分子末端が確実に重合性不飽和基であるアクリル系重合体を提供することである。

【0015】

【課題を解決する手段】本発明の重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体は、重合開始剤として分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いた塊状重合により得られるアクリル系プレポリマーと、分子

内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物と、分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物とを用い、それらを反応させることにより得られるが、アクリル系プレポリマーを調製する際に、重合開始剤として分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いることにより、得られる重合体の分子末端に従来公知のアゾ系開始剤又は過酸化物形開始剤に由来する開始剤残基を有することなく、窒素雰囲気下での塊状重合であるため、重合体が着色したり、乳化重合及び懸濁重合における乳化剤又は分散剤を含まず、溶液重合における溶剤化合物残基が分子末端に導入されることがない。

【0016】

【発明の実施の形態】以下に本発明による分子末端に重合性不飽和基を有することを特徴とするアクリル系重合体の実施の形態について説明する。本発明によるこのアクリル系重合体は、

(a) 不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を塊状重合させてなり、GPCによる数平均分子量が500以上100,000以下であるアクリル系プレポリマー

(b) 分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物

(c) 分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物を反応させて得られる。

【0017】前記(a)のアクリル系アレポリマーは、不活性ガス雰囲気下に、重合開始剤として分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いて、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を塊状重合させて得られる。

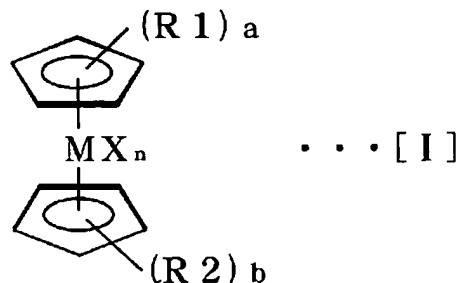
【0018】この塊状重合の開始剤に用いる化合物は、分子内にチオール基及び水酸基を有している。具体的には、メルカプトメタノール、1-メルカプトエタノール、1-メルカプトプロパノール、1-メルカプト-2,3-プロパンジオール、1-メルカプト-2-ブタノール、1-メルカプト-2,3-ブタンジオール、1-メルカプト-3,4-ブタンジオール、1-メルカプト-3,4,4'-ブタントリオール、2-メルカプト-3-ブタノール、2-メルカプト-3,4-ブタンジオール、2-メルカプト-3,4,4'-ブタントリオール等を挙げることができる。

【0019】前記分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物は、後述するアクリル系単量体100モルに対して、0.01～100モル、好ましくは、0.1～50モル添加する。

【0020】また、前記重合開始剤である分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物の重合開始剤効率を上げるために、次式〔I〕で表される有機金属化合物を重

合系に添加することが好ましい。前記有機金属化合物は、重合開始剤である分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物の分解触媒として作用する。

【化3】



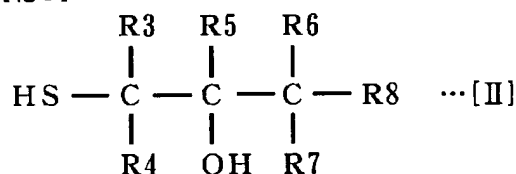
ただし、上記式〔I〕において、Mは、周期律表4A属、4B属、5A属、5Bの金属、クロム、ルテニウムおよびパラジウムよりなる群から選ばれる金属である。具体的にはMは、チタン、ジルコニウム、クロム、ルテニウム、バナジウム、パラジウム、錫などである。また、式〔I〕において、R1およびR2は、それぞれ独立に、置換基を有することもある脂肪族炭化水素基、置換基を有することもある脂環族炭化水素基、置換基を有することもある芳香族炭化水素基、置換基を有することもあるケイ素含有基よりなる群から選ばれる少なくとも一種の基、水素原子または単結合のいずれかであるさらに、R1およびR2が共同して該2個の5員環を結合していてもよく、また、複数の隣接するR1またはR2は、共同して環状構造を形成していてもよい。また、式〔I〕において、およびbは、それぞれ独立に、1~4の整数であり、Xは塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子または水素原子の少なくとも一部がハロゲン原子で置換されていることもある炭化水素基であり、nは0または金属Mの価数-2の整数である。このような有機金属化合物の例としては、ジシクロペンタジエン-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエン-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,5,6-トリフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジシクロペンタジエン-Ti-ビス-2,4-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエン-ル-Ti-ビス-2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエン-ル-Ti-ビス-2,3,5,6-テトラフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエン-ル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロフェニ-1-イル、ジメチルシクロペンタジエン-ル-Ti-ビス-2,6-ジフルオロ-3-(ピル-1-イル)-フェニ-1-イルのようなチタノセン化合物；ジシクロペンタジエン-ル-Zr-ジクロライド、ジメチルシクロペンタジエン-ル-Zr-ジクロライドのようなジルコノセン化合物；及びルテノセン化

合物、クロモノセン化合物などを挙げることができる。これらの有機金属化合物は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0021】この有機金属化合物は、前記分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物100モルに対して、通常は1.0～0.00001モル、好ましくは0.1～0.0001モルの量で使用される。0.00001モル未満では、開始剤であるチオール基及び水酸基を有する化合物に対する触媒としての効果が低く、1.0モルを超えると、製造コストが高くなり好ましくない。

【0022】さらに、前記分子内にチオール基及び水酸基を有している化合物の中で、水酸基が2級水酸基である次式〔II〕で表される化合物は、単独での重合開始剤能が高く好ましい。

【化4】



但し、上記式〔II〕において、R3～R7は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～12のアルキル基であり、R8は、水酸基、炭素数1～12のアルコキシ基及び炭素数1～12のアルキル基よりなる群から選ばれる少なくとも1つの基である。

【0023】前記(a)のアクリル系プレポリマーを調製するために使用するアクリル系単量体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分としている。(メタ)アクリル酸アルキルエステルの具体例としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ペンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル等が挙げられる。

【0024】本発明で使用するアクリル系単量体は、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種類の単量体でも良いが、2種類以上の単量体を組合わせても良い。更に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルの以外の単量体を組合わせても良く、例えば以下に示す単量体を挙げることができる。(メタ)アクリル酸および(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩などの塩；(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルのような(メタ)アクリル酸アリールエステル；(メタ)アクリル酸メトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸プロポキシエチル、(メタ)アクリル酸ブトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシプロピルのような(メタ)アクリル酸アルコシアルキル；

エチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ジエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、トリエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ポリエチレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、プロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、ジプロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル、トリプロピレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステルのような(ポリ)アルキレングリコールのジ(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリロニトリル；酢酸ビニル；塩化ビニル；塩化ビニリデン；(メタ)アクリル酸-2-クロロエチルのようなハロゲン化ビニル化合物；(メタ)アクリル酸シクロヘキシルのような脂環式アルコールの(メタ)アクリル酸エステル；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリンのようなオキサゾリン基含有重合性化合物；(メタ)アクリロイルアジリジン、(メタ)アクリル酸-2-アジリジニルエチルのようなアジリジン基含有重合性化合物；アリルグリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸グリシジルエーテル、(メタ)アクリル酸-2-エチルグリシジルエーテルのようなエポキシ基含有ビニル単量体；(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸-4-ヒドロキシブチル、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコールまたはポリエチレングリコールとのモノエステル、ラクトン類と(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチルとの付加物のようなヒドロキシル基含有ビニル化合物；フッ素置換(メタ)アクリル酸アルキルエステル等の含フッ素ビニル単量体；(メタ)アクリル酸を除く、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸のような不飽和カルボン酸、これらの塩並びにこれらの(部分)エステル化合物および酸無水物；2-クロロエチルビニルエーテル、モノクロロ酢酸ビニルのような反応性ハロゲン含有ビニル単量体；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシエチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドのようなアミド基含有ビニル単量体；ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、トリメトキシシリルプロピルアリルアミン、2-メトキシエトキシトリメトキシシランのような有機ケイ素基含有ビニル化合物単量体；ならびに、エチルデンノルボルネン、ビベリジン、イソアレン、ペンタジエン、ビニルシクロヘキセン、クロロアレン、ブタジエン、メチルブタジエン、シクロブタジエン、メチルブタジエンのようなジエン化合物。が挙げられる。

【0025】さらに、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリル酸エステルのような多価(メタ)アクリル酸エステル、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ

(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシ]フェニル]プロパン等のような分子内に重合性不飽和基を2個以上有する単量体を組み合わせ、多岐構造の重合体としても良い。

【0026】前記(a)のアクリル系プレポリマーは、不活性ガス雰囲気下、重合開始剤として前記分子内にチオール基及び水酸基を有する化合物を用いて、前記(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする重合性単量体を塊状重合させてえられるが、GPCによる数平均分子量が500以上100,000以下である必要があり、500~10,000であることが好ましい。数平均分子量が500未満であると、1分子中に含まれるアクリル骨格の含有率が低く、(メタ)アクリル骨格特有の性質が発現せず、前記化合物(b)と反応させる際に、結晶性の増大のために析出現象を招いたり、前記化合物(b)と反応させた後、前記化合物(c)との反応させる場合において、その析出現象のために反応率の低下を招きやすい。さらに、数平均分子量が100,000を超えると、前記化合物(b)、前記化合物(c)との反応の際に、粘度の上昇及び流動性の低下等により作業性が低下すると共に、反応率の低下を引き起こしやすい。

【0027】本発明で使用する前記(b)の分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物は、具体的には、トリレンジイソシアネート(TDI)、トリレンジイソシアナート、リジントリイソシアネート、クロルフェニレンジイソシアナート、ジイソシアニルジフェニルメタン、ヘキサメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアネート、水添されたジフェニルメタンジイソシアネートなどのイソシアネートモノマー及びこれらイソシアネートモノマーをトリメチロールプロパンなどと付加したイソシアネート化合物やイソシアネート化合物、ビュレット型化合物、さらには公知のポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオールなど付加反応させたウレタンプレポリマー型のイソシアネート等を挙げることができる。特に本発明に使用するイソシアネート化合物としては、イソシアネート基を2~3個有する化合物を使用することが好ましい。

【0028】本発明で使用する前記(c)分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物の重合性不飽和基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリール基等であり、具体的な化合物としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ビニルアルコール、アリールアルコール等が挙げられる。

【0029】本発明で使用する(b)分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物は、前記(a)のアクリル系プレポリマー中のアクリル系プレポリマー中に存在する水酸基と前記(c)分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物の水酸基100モルに対して、イソシアネート基が通常は100~120モル、好ましくは105~115モルとなるような量で使用される。

【0030】前記(a)のアクリル系プレポリマー、前記(b)分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物、及び、前記(c)分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物の反応は、前記(a)のアクリル系プレポリマーと前記(b)分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物を反応させて、分子末端にイソシアネート基を有するプレポリマーを調製した後に、前記(c)分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物をそのプレポリマーに反応させてもよく、前記(b)分子内にイソシアネート基を2個以上有するイソシアネート化合物と前記(c)分子内に水酸基及び重合性不飽和基を有する化合物を反応させて、イソシアネート基と重合性不飽和化合物を有する化合物を調製した後に、前記(a)のアクリル系プレポリマーを反応させても良い。

【0031】本発明の分子末端に重合性不飽和基を有するアクリル系重合体は、この重合体が粘稠な液体であり、重合性不飽和基を有することから、例えば、粘着剤、接着剤、塗料用ビヒクル、プライマー用樹脂、インキ用バインダー、セメントやモルタル、金属、ガラス等の無機材料表面の被覆コーティング樹脂、シート成形品(例：通気性シート、保護シート、遮水シート、制振シート、転写シート、調光シート、帯電防止シート、導電シート、養生シート、遮音シート、遮光シート、化粧シート、マーキングシート、難燃シート)、フィルム成形品(例：マーキングフィルム、保護フィルム、インキ定着フィルム、ラミネートフィルム)、発泡体(硬質発泡体、軟質発泡体、半硬質発泡体、難燃発泡体などを含む)、反応性可塑剤、可塑剤、希釈剤、相溶化剤、UV硬化型樹脂用のバインダー及び反応性希釈剤、ラジカル硬化シロップ型トラフィックペイント用バインダー樹脂及び希釈剤、中間原料として、ビニル系樹脂合成時のグラフト化剤やブロック化剤、NBR、IIR、SBRなどのゴム用変性剤及び架橋剤、改質剤用原料、マクロマーとしての各種ブロックポリマーなどの樹脂用原料または、改質用原料、添加剤、更には、繊維改質剤、繊維表面処理剤、紙加工剤、紙改質剤、界面活性剤、分散安定剤、分散媒、溶剤、粘度調整剤、吸着剤、毛髪処理剤、トナー用添加剤、帯電制御剤、帯電防止剤、低収縮剤、防曇剤、防汚剤、親水性付与剤、親油性付与剤、医薬担体、農薬用担体、化粧品用配合剤、滑剤、ポリマーアロイ用添加剤、ゲルコート剤、FRP用樹脂、FRP樹脂

用添加剤、人工大理石用樹脂、人工大理石用樹脂添加剤、注入成型品用樹脂、UV・EV硬化樹脂用原料、粘着付与剤、各種バインダー（例；磁気記録媒体用バインダー、鋳造用バインダー、焼成体用バインダー、グラスファイバーサイジング材用バインダー）、RIM用ウレタン改質剤、合わせガラス用樹脂、制振材、遮音材、分離膜用樹脂、防音材、吸音材、人工皮革、人工皮膚、合成皮革、各種工業用部品、日用品、トイレタリー用成型品、レジスト材用バインダー、レジスト材用添加剤、レジスト材用希釈剤、レジスト剤、フォトレジスト材用添加剤、希釈剤、バインダーその他、離型調整剤などに利用することができる。

【0032】

【実施例】以下に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これら実施例によって限定されるものではない。

【0033】アクリル系プレポリマーの製造

【製造例1】攪拌装置、窒素導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート90重量部、2-ヒドロキシメチルメタクリレート10重量部、およびルテノセンジクロライド0.1重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

【0034】ついで、十分に窒素ガス置換した2-メルカプトエタノール10重量部を攪拌下にフラスコ内に添加した。フラスコ内の内容物の温度が80℃に維持できるように、加熱及び冷却を4時間行った。さらに、十分に窒素ガス置換した2-メルカプトエタノール10重量部を攪拌下のフラスコ内に追加添加した後、フラスコ内の内容物の温度が90℃に維持できるように、さらに加熱及び冷却を行いながら、反応を4時間行った。

【0035】上記反応後、反応物の一部を採取して、ベンゾキノン溶液（95%THF溶液）を添加し、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定したところ、重合率は78%であった。

【0036】つづいて得られた反応物に、ラジカル重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド0.1重量部を添加して未反応モノマーを重合させた後、反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながら残存モノマー及び残存開始剤を除去した。

【0037】こうして得られたアクリル系プレポリマー（A）の150℃加熱残分は96.3%であった。また、得られたアクリル系プレポリマー（A）についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量は、 $M_w=950$ 、 $M_n=650$ 、分散指数=1.5であり、23℃における粘度は、0.85（Pa・s）であった。

【0038】

【製造例2】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート10

0重量部を仕込みフラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの空気を窒素ガスで置換した。さらに、窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を60℃に加熱した。

【0039】ついで、重合開始剤として、十分に窒素ガス置換した1-メルカプト-2,3-プロパンジオール6重量部を攪拌下のフラスコ内に添加した。フラスコ内の内容物の温度が60℃に維持できるように、加熱及び冷却を4時間行った。

【0040】上記反応後、反応物の一部を採取して、ベンゾキノン溶液（95%THF溶液）を添加し、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定したところ、重合率は75%であった。つづいて、得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながら残存モノマー及び残存開始剤を除去した。

【0041】こうして得られたアクリル系プレポリマー（B）の150℃加熱残分は99.6%であった。また、得られたアクリル系プレポリマー（B）についてゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定した分子量は、 $M_w=3400$ 、 $M_n=1700$ 、分散指数=2.0であり、23℃における粘度は、2.6（Pa・s）であった。

【0042】

【比較製造例1】攪拌装置、窒素ガス導入管、温度計及び還流冷却管を備えたフラスコに、ブチルアクリレート90重量部、及び、2-ヒドロキシメチルメタクリレート10重量部を仕込み、フラスコ内に窒素ガスを導入しながらフラスコの内容物を80℃に加熱した。

【0043】ついで、攪拌下に2-メルカプトエタノール18重量部を添加し、つづいてラジカル重合開始剤として、アゾビスイソブチロニトリル0.1重量部及び2-メルカプトエタノール2重量部をフラスコ内に1時間かけて徐々に添加した。その添加後、フラスコ内の内容物の温度が80℃に維持できるように、冷却及び加熱を行いながら、反応を7時間行った。

【0044】上記の反応を計8時間行った後、反応物の一部を採取して、ベンゾキノン溶液（95%THF溶液）を添加し、モノマー残存率をガスクロマトグラフィーを用いて測定したところ、重合率は87%であった。つづいて、得られた反応物をエバポレーターに移し、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながら残存モノマー及び残存開始剤を除去した。

【0045】こうして得られたアクリル系プレポリマー（C-1）の150℃加熱残分は96.3%であった。また、アクリル系プレポリマー（C-1）についてGPCにより測定した分子量は、 $M_w=930$ 、 $M_n=610$ 、分散指数=1.5であり、23℃における粘度は、0.80（Pa・s）であった。

【0046】

【実施例1】攪拌装置、乾燥窒素ガス導入管、温度計、滴下ロート、およびモレキュラーシーブを装着した還流冷却管を備えたフラスコに、イソシアネート化合物としてヘキサメチレンジイソシアネート49重量部、およびトルエン50重量部を仕込み、フラスコ内の空気を乾燥窒素ガスで置換しながら60に加熱した。その後、フラスコ内の温度が60~70℃の範囲内に保てるように、加熱および冷却を行いながら、ジブチル錫ジラウリレート0.1重量部と製造例1で得られたアクリル系プレポリマー(A)100重量部との混合物を2時間かけてフラスコ内に滴下した。滴下終了後、フラスコ内の温度を70℃に維持できるように冷却及び加熱を行いながら、さらに2時間反応を行った。

【0047】その後、モノエチルヒドロキノン0.001重量部を2-ヒドロキシエチルアクリレート42重量部に溶解したものを1時間かけてフラスコに滴下した。滴下終了後、そのまま70℃にて2時間反応を行った。その後、室温まで冷却し、フラスコ内の反応物をエバポレーターに移した。エバポレーターで、減圧下に80℃まで徐々に加熱しながらトルエン、未反応イソシアネート化合物及び未反応モノマーを除去し、重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体(1)を得た。

【0048】得られた重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体(1)は、150℃における加熱残分が99.8%であり、23℃における粘度が48(Pa·s)であった。こうして得られたアクリル系重合体(1)をFT-IR(フーリエ変換赤外吸収スペクトル)で調べたところ、水酸基に起因する吸収は完全に消失しており、2-ヒドロキシエチルアクリレートに由来するアクリロイル基が観察された。

【0049】

【実施例2】アクリル系プレポリマー(A)の代わりに製造例2で得られたアクリル系プレポリマー(B)を用い、ヘキサメチレンジイソシアネート49重量部を18.5重量部としたこと以外は実施例1と同様にして、重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体(2)を得た。

【0050】得られた重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体(2)は、150℃における加熱残分が99.7%であり、23℃における粘度が84(Pa·s)であった。こうして得られたアクリル系重合体(2)をFT-IR(フーリエ変換赤外吸収スペクトル)で調べたところ、水酸基に起因する吸収は完全に消失しており、2-ヒドロキシエチルアクリレートに由来するアクリロイル基が観察された。

【0051】

【比較例1】アクリル系プレポリマー(A)の代わりに比較製造例1で得られたアクリル系プレポリマー(C-1)を用いたこと以外は実施例1と同様にして、重合性

不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体(3)を得た。

【0052】得られた重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体(3)は、150℃における加熱残分が99.4%であり、23℃における粘度が45(Pa·s)であった。こうして得られたアクリル系重合体(3)をFT-IR(フーリエ変換赤外吸収スペクトル)で調べたところ、水酸基に起因する吸収は完全に消失しており、2-ヒドロキシエチルアクリレートに由来するアクリロイル基も観察された。

【0053】

【参考例1】容量200ミリリットルのビーカーにアクリル系重合体(1)100重量部と、開始剤として1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(商品名:パーオクタO、日本油脂(株)社製)0.1重量部を配合して、ビーカー内の内容物が均一になるまでミキサーにて十分に攪拌混合した。得られた配合物をポリエチレン製フィルム(膜厚50μm)にバーコーダーを用いて、塗布厚50μmに塗布し、その上にポリエチレン製フィルム(膜厚50μm)を被せた。これを120℃の乾燥機内にて60分間放置させ、膜化物(1)を得た。得られた膜化物(1)について、アセトン溶媒を用いたソックスレー抽出を行い、ゲル分率(%)を調べたところ82%であった。

【0054】

【参考例2】参考例1において、アクリル系重合体(2)を使用したこと以外は同様にして、膜化物(2)を得た。得られた膜化物(2)のゲル分率を調べたところ91%であった。

【0055】

【比較参考例1】参考例1において、アクリル系重合体(3)を使用したこと以外は同様にして、膜化物(3)を得た。得られた膜化物(3)のゲル分率を調べたところ56%であり、膜化物(1)と比較するとかなり低い値を示した。これは、アクリル系重合体(3)と比較してアクリル系重合体(1)の方が、1分子中に含まれる重合性不飽和基が多いことを意味している。

【0056】

【発明の効果】本発明の重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体は、乳化剤又は分散剤などを含まず、分子末端に溶剤化合物残基やアゾ系及び過酸化物系などの従来公知の開始剤残基が無く、分子末端に確実に重合性不飽和基が導入されている。

【0057】また、本発明の重合性不飽和基を分子末端に有するアクリル系重合体は、無溶剤で粘調な液体として得られるプレポリマー使用することにより、そのプレポリマーに重合性不飽和基を導入する際に、必ずしも溶剤除去をする必要が無いため、分子末端が十分に制御された重合体となる。